

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-84436
(P 2 0 0 3 - 8 4 4 3 6 A)
(43) 公開日 平成15年 3 月19日 (2003. 3. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)	
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601	2H025
C08F220/28		C08F220/28		4J100
H01L 21/027		H01L 21/30	502	R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全22頁)

(21) 出願番号	特願2001-274195 (P 2001-274195)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成13年 9 月10日 (2001. 9. 10)	(72) 発明者	羽田 英夫 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	宮入 美和 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京 京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 解像性に優れ、ラインエッジラフネスの低減、断面レジストパターンの矩形性に優れるレジスト組成物の提供。

【解決手段】 (A) アクリル酸と特定のモノシクロヘキサン又はビシクロヘプタンカルボラクトン等とのエステルを繰り返し単位とし、分子量分布が1. 0 1~1. 5 0 の範囲である (メタ) アクリル酸共重合体、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型レジスト組成物。

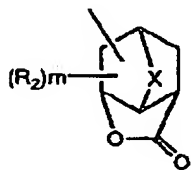
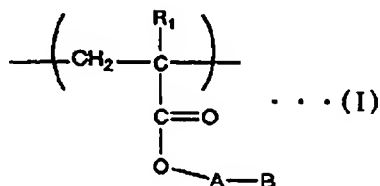
1

【特許請求の範囲】

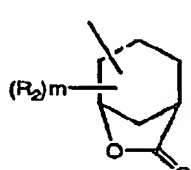
【請求項1】 次の成分 (A) 及び (B)

(A) 次式 (I)

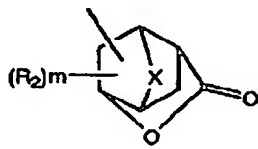
【化1】



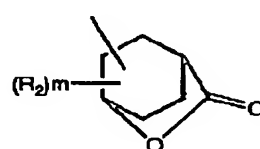
(I-1)



(I-2)



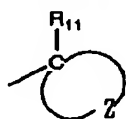
(I-3)



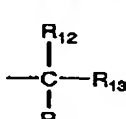
(I-4)

(式中、Xは、酸素原子、硫黄原子または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、R₁は、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、またアルケニル基を表し、mは、0又は1～5のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R₁はそれぞれ同一または相異なっているもよく、また相互に結合して環を形成してもよい。)で表される置換基を表す。)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.01～1.50の範囲である(メタ)アクリル酸共重合体、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型レジスト組成物。

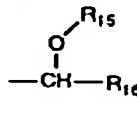
【請求項2】 成分(A)が、さらに脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される繰り返し単位を含むものである請求項1に記載の化学増



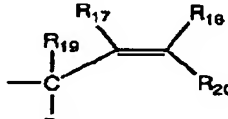
(II-1)



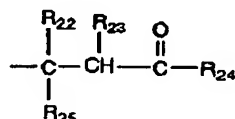
(II-2)



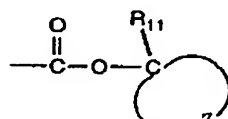
(II-3)



(II-4)



(II-5)



(II-6)

(式中、R₁₁は、C1～C5アルキル基を表し、Zは、炭素原子とともに、脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表し、R₁₂～R₁₆は、各々独立に直鎖または分枝鎖のC1～C4アルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表し、R₁₇～R₂₁は、各々独立に水素原子、直鎖または分枝鎖のC1～C4アルキル基又は脂環式炭化水素基を表

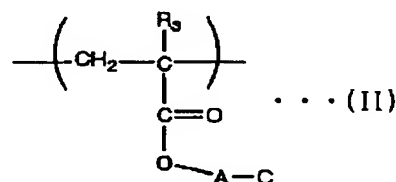
(式中、R₁は、水素原子、または置換基を有していてもよいC1～C5アルキル基を表し、Aは、単結合、アルキレンオキシアルキレン基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表し、Bは式 (I-1)～(I-4)

【化2】

幅型レジスト組成物。

【請求項3】 脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される繰り返し単位が、式 (II)

【化3】



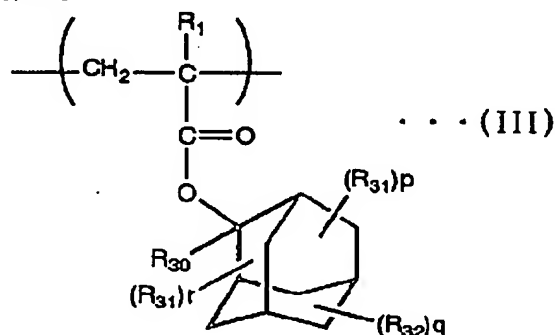
(式中、R₃は、水素原子、または置換基を有していてもよいC1～C5アルキル基を表し、Aは、前記と同じ意味を表し、Cは、式 (II-1)～(II-6)

【化4】

し、但しR₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、R₁₅、R₂₁のいずれかは直鎖または分枝鎖のC1～C4アルキル基、または脂環式炭化水素基を表しR₁₂～R₁₆は、各々独立に水素原子、直鎖または分枝鎖のC1～C4アルキル基を表し、但しR₁₂～R₁₆のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。)で表される置換基を表す。)で表される繰り返しである請求項2に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 式(II)で表される繰り返し単位が、式(III)

【化5】



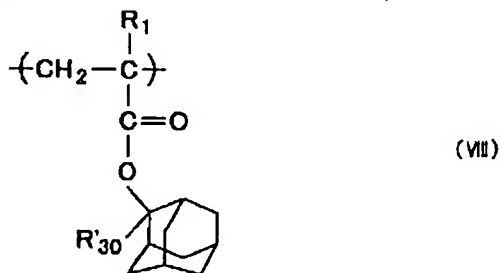
(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R_{30} は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $R_{31} \sim R_{32}$ はそれぞれ独立に水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、またはアシル基を表し、 p 、 q 、 r はそれぞれ独立に、0または1～3の整数を表し、 p 、 q 、または r が、2以上の場合、各 R_{31} 、 R_{32} は、それぞれ同一または相異なっているもよい。)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項5】 成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体の数平均分子量が、1,000～1,000,000の範囲である請求項1～4のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項6】 成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体がランダム共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

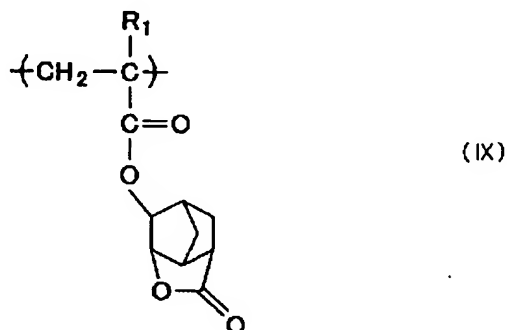
【請求項7】 成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体が、次の(VIII)式、(IX)式又は(X)式で表される繰り返し単位を含む共重合体である請求項5又は6記載の化学増幅型レジスト組成物。

【化6】



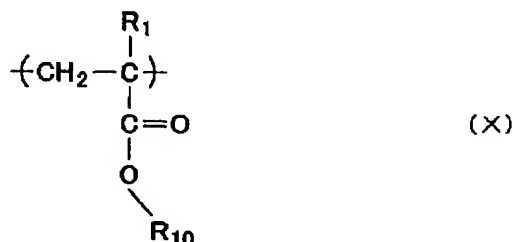
(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R'_{30} は、低級アルキル基である。)

【化7】



(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表す。)

【化8】



20 (式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R_{10} は、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、トリシクロデカニル基を表す。)

【請求項8】 さらに、成分(C)として、アミン類を、成分(A)100質量部に対して0.01～5質量部配合してなる請求項1～7のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は、分子量分布の狭い(メタ)アクリル酸共重合体を配合してなり、解像性の向上、ラインエッジラフネスの低減、断面レジストパターンの矩形性向上等の優れた特性を有する化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

40 【従来の技術】近年、化学増幅型レジストのベース樹脂として、特にArF用レジストとしては、193nmに吸収を有するヒドロキシシチレンモノマー単位のような芳香族性基を有さず、かつアダマンチル基のような脂肪族多環式基を側鎖に有しドライエッチング性を高めた脂肪族多環式基含有(メタ)アクリル酸共重合体が多数提案されている(特許第2881969号、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平10-319595号公報、特開2001-209254号公報など)。

【0003】

50 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の(メタ)アクリル酸共重合体は、分子量分布が広く、そのような(メタ)アクリル酸共重合体を用いた化学増幅型レジストでは、半導体素子の微細化が進んだ今日、もはや解像性は十分とは言えない。さらにレジ

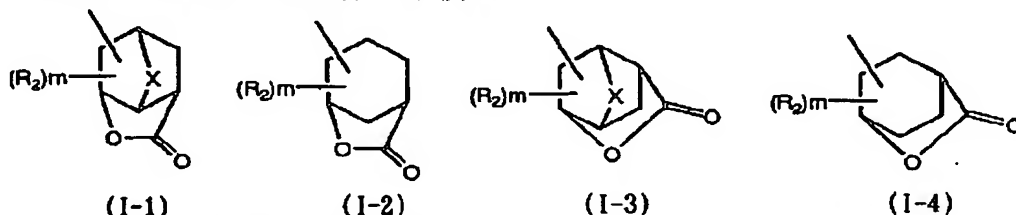
ストパターンサイズの微細化が進むとラインエッジラフネス低減の要求が以前より厳しくなり、さらにレジスト断面形状も基板界面で僅かにフッティングが生じるなど問題が生じている。このような問題点の解決が強く望まれている。

【0004】従って、本発明は、解像性に優れ、ラインエッジラフネスの低減、断面レジストパターンの矩形性に優れるレジスト組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、狭分散性の(メタ)アクリル酸と特定のモノシクロヘキサン又はビスシクロヘキサンカルボラクトン等とのエステルを繰り返し単位とする(メタ)アクリル酸共重合体を、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂として用いることにより、解像性に優れ、ラインエッジラフネスの低減、断面レジストパターンの矩形性に優れるレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、次の成分(A)及び



【0010】(式中、Xは、酸素原子、硫黄原子または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、Rは、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、またはアルケニル基を表し、mは、0又は1～5のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、Rはそれぞれ同一または相異なっていてもよく、また相互に結合して環を形成してもよい。)で表される置換基を表す。)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.01～1.50の範囲である(メタ)アクリル酸共重合体、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型レジスト組成物を提供するものである。

【0011】

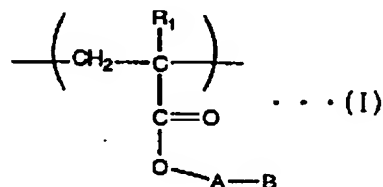
【発明の実施の形態】本明細書中、(メタ)アクリル酸共重合体とは、メタアクリル酸エステルおよび/またはアクリル酸エステルから誘導される共重合体を示すものとする。本発明に用いる成分(A)は、分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))が1.01～1.50と狭い(メタ)アクリル酸共重合体である。従来アニオン重合方法では、用いる2種以上の(メタ)アクリル酸エステルの反応性が大きく異なるため、分子量分布の狭いランダム共重合体を得ることが困難とされていた。しかしながら、アニオン重合開始剤に対して適量の鉱酸のアルカリ金属塩及

(B)

(A) 次式 (I)

【0007】

【化9】



【0008】(式中、R₁は、水素原子、または置換基を有していてもよいC1～C5アルキル基を表し、Aは、単結合、アルキレンオキシアルキレン基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表し、Bは式(I-1)～(I-4)

【0009】

【化10】

び/又はアルカリ土類金属塩を用いることにより、(メタ)アクリル酸エステルの反応性が大きく異なる場合でも、分子量分布の狭い(メタ)アクリル酸共重合体を製造することができる。

【0012】本発明に用いる成分(A)は、ラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステルを繰り返し単位とするものであるが、具体的には、式(I)で表される繰り返し単位を有する(メタ)アクリル酸共重合体である。式(I)で表される繰り返し単位中、R₁は、水素原子、または置換基を有していてもよいC1～C5アルキル基を表し、Aは、単結合、アルキレンオキシアルキレン基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表し、Bは、式(I-1)～(I-4)で表される何れかの置換基を表す。

【0013】R₁として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等を例示することができる。式(I-1)～(I-4)において、Xは、酸素原子、硫黄原子または置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、具体的には、酸素原子、イオウ原子、メチレン基、エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基等を例示することができる。Rは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル

基、シクロアルキル基、またはアルケニル基を表し、 m は、0～5のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_1 はそれぞれ同一または相異なっているもよく、また相互に結合して環を形成してもよい。 R_1 におけるアルキル基としては、直鎖状または分岐状のC1～C12のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を例示することができる。

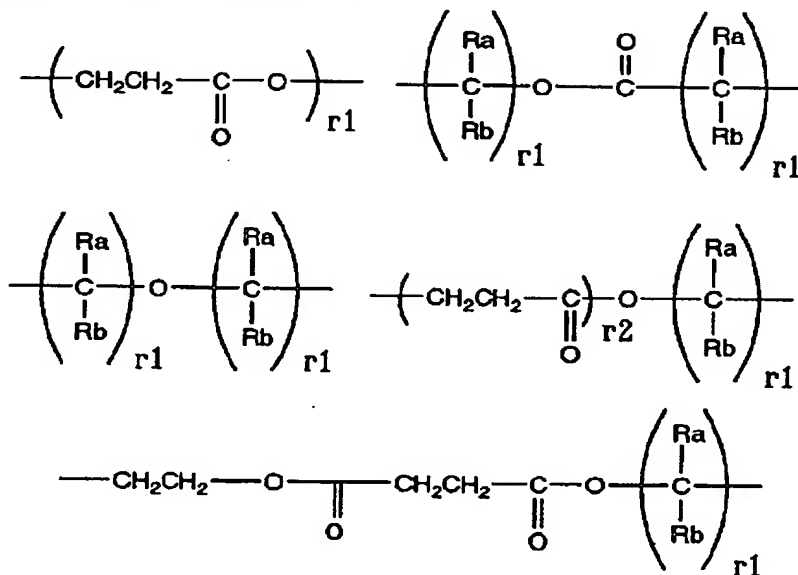
【0014】シクロアルキル基として具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものを例示することができ、アルケニル基としては、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ヘキセニル基等の炭素数2～6個のもの等を例示する

ことができる。また、 m が2以上の場合、 R_1 内の2つが結合して形成する環として具体的には、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環を例示することができる。なお、 R_1 の置換位置は特に限定されず、環状骨格を構成している炭素原子のうちのいずれに連結していてもよい。

【0015】また、 R_1 および R_2 は、適当な炭素上に置換基を有していてもよく、その置換基としては、C1～C4アルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を具体的に例示することができる。また、Aとして下記式に示す構造を例示することができる。

【0016】

【化11】

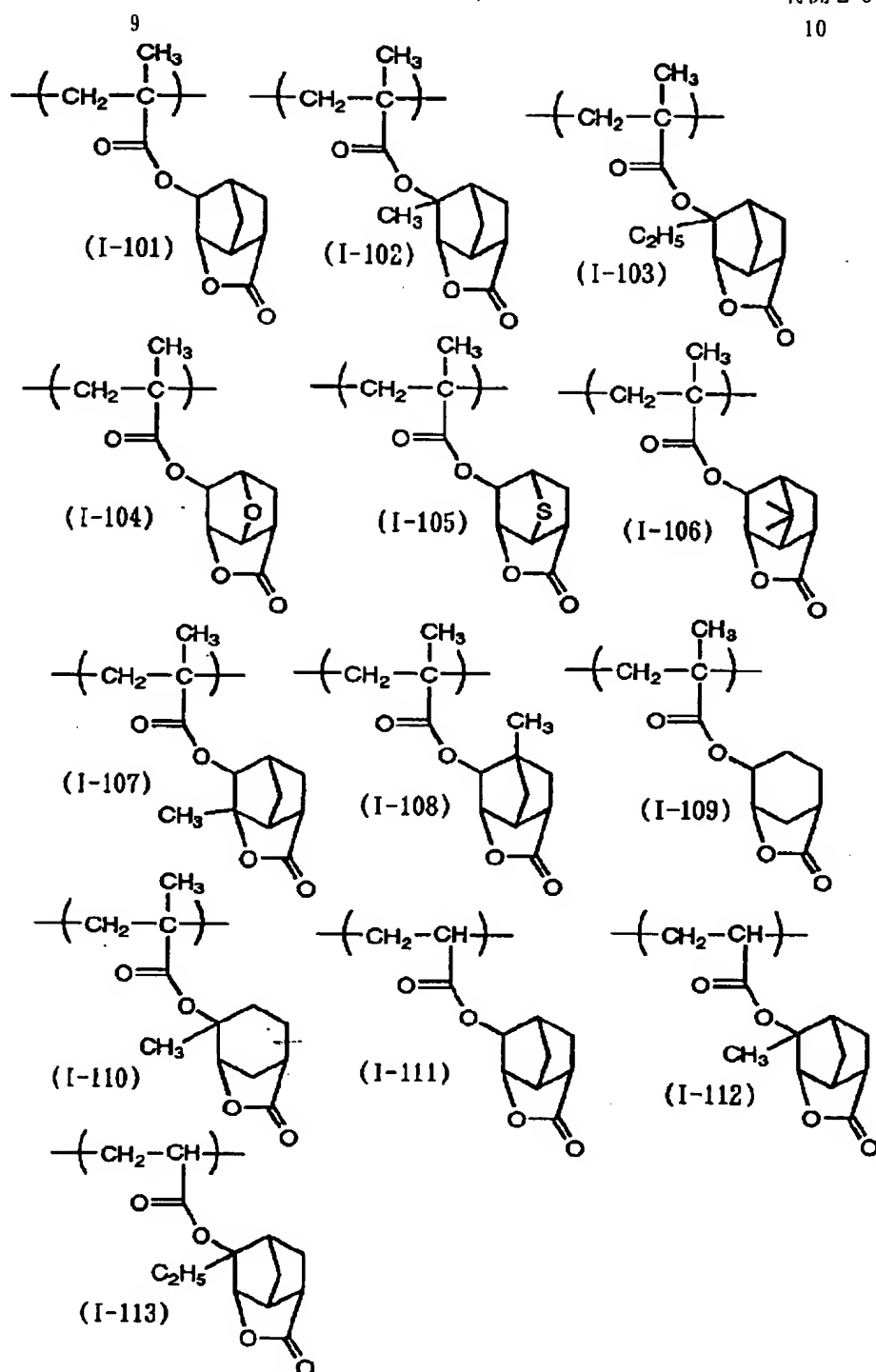


【0017】 R_a および R_b はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等の低級アルキル基が好ましく例示することができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブト

キシ基等のC1～4Cのものを例示することができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を例示することができる。 $r1$ は1～10のいずれかの整数を表し、 $r2$ は1～3のいずれかの整数を表す。式(I)で表される化合物として具体的な例を以下に示す。

【0018】

【化12】

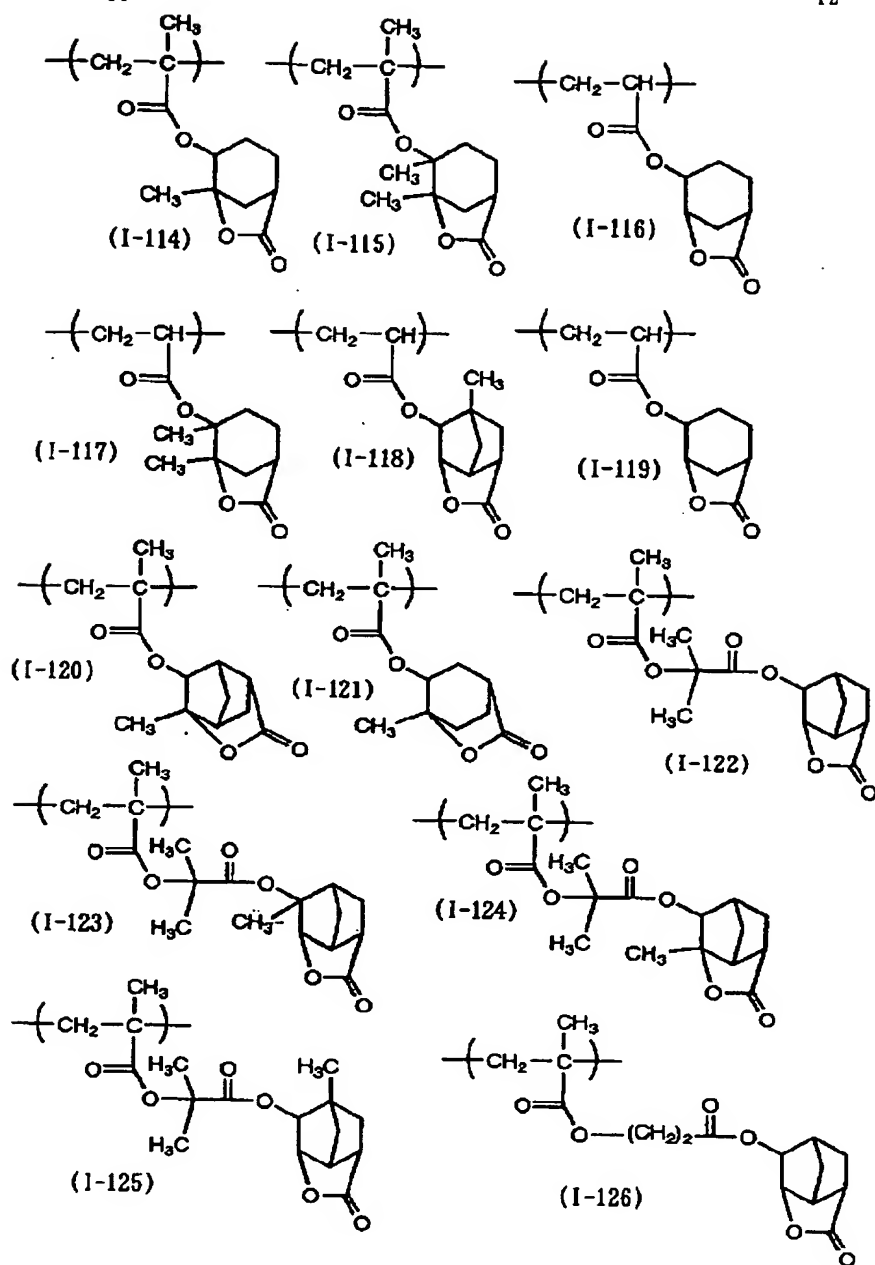


【 0 0 1 9 】

【 化 1 3 】

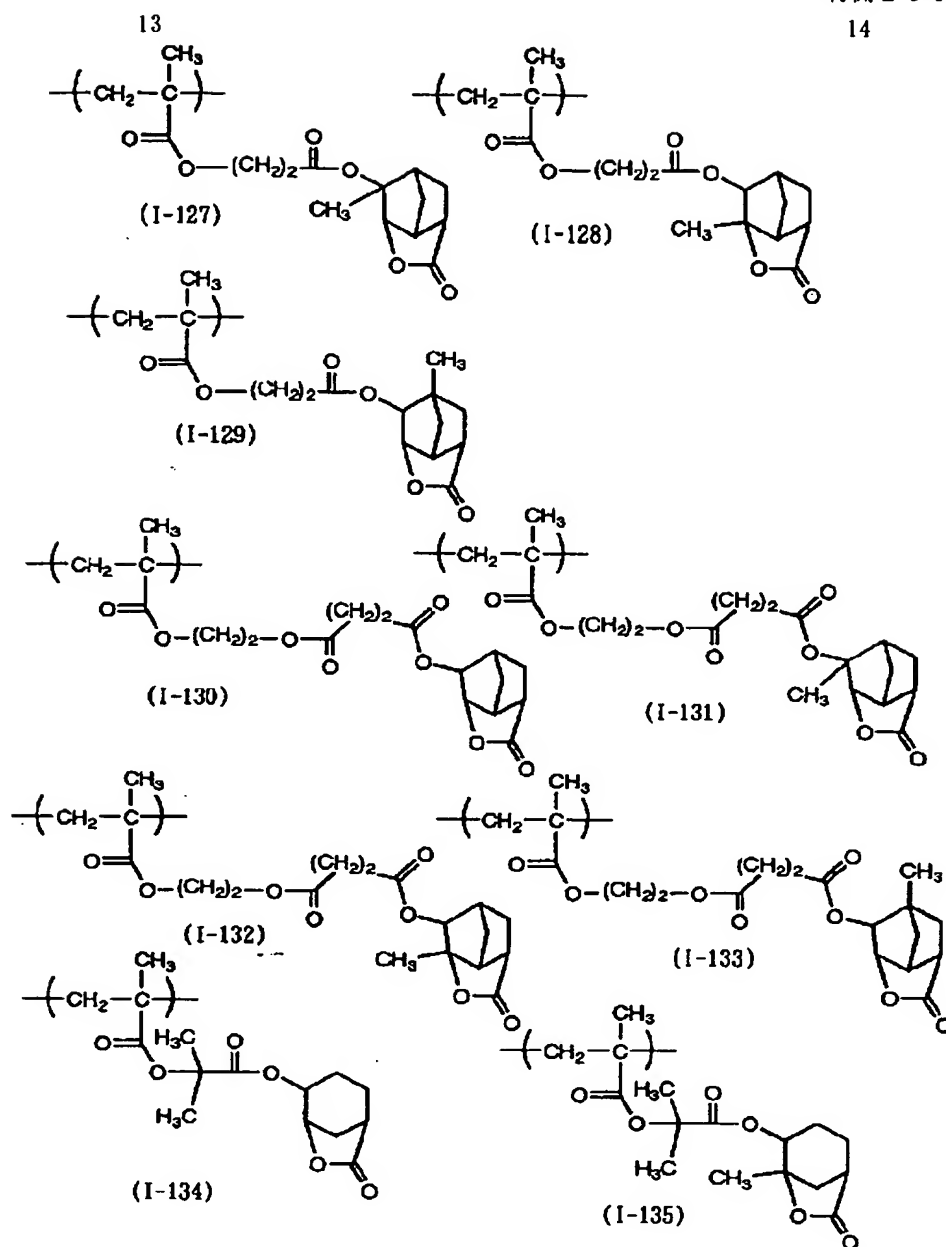
11

12



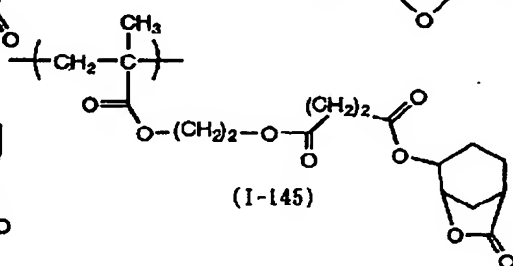
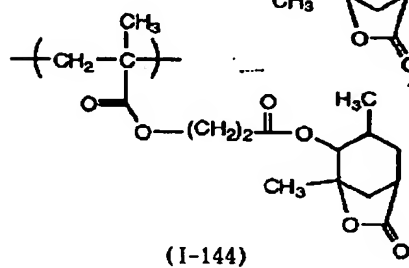
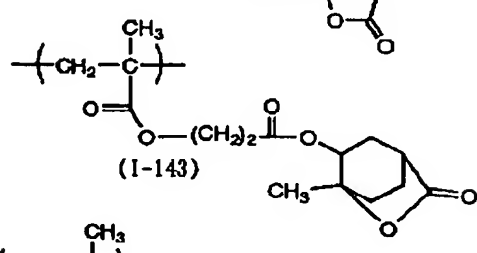
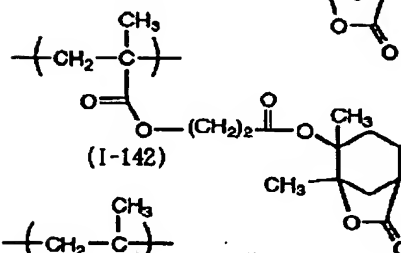
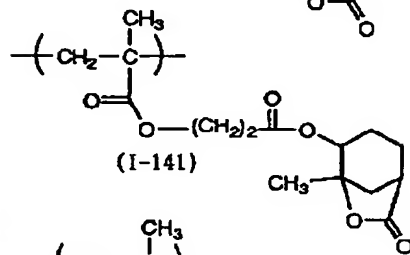
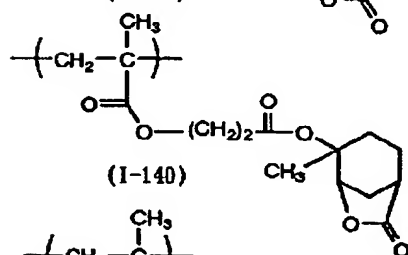
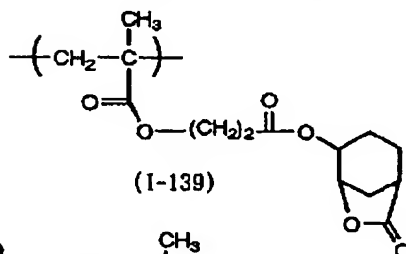
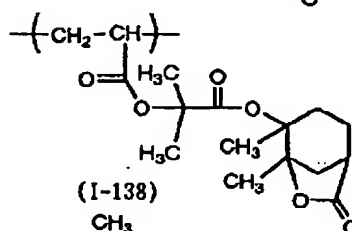
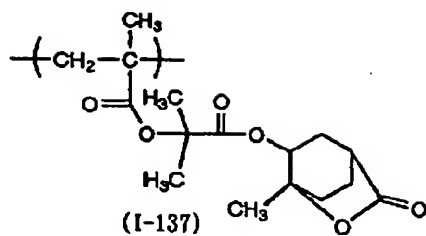
[0 0 2 0]

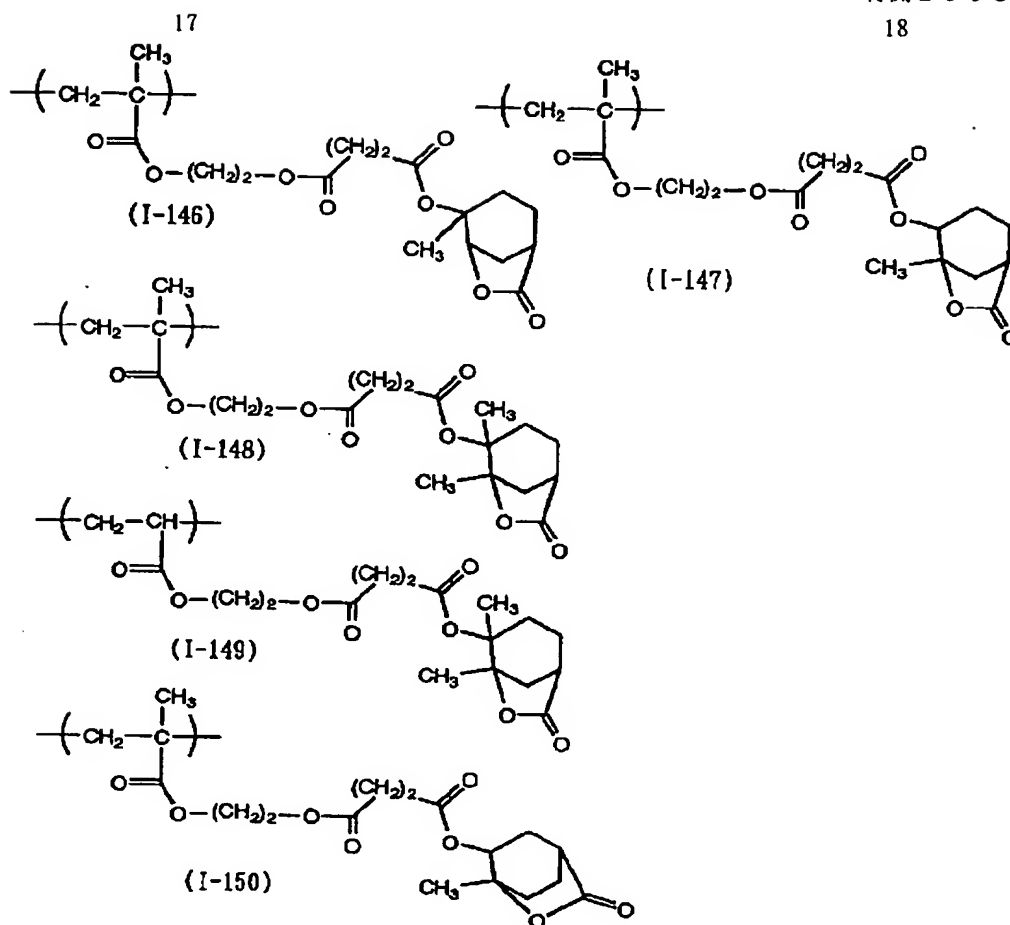
【化 1 4】



【 0 0 2 1 】

【 化 1 5 】

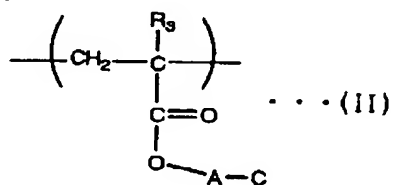




【0023】これらの中では特に、I-101で表される単位が好ましい。本発明において、成分(A)は、さらに脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される繰り返し単位を含むものであることが好ましい。脂環式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される繰り返し単位として、式(II)で表される繰り返し単位を好ましく例示することができる。

【0024】

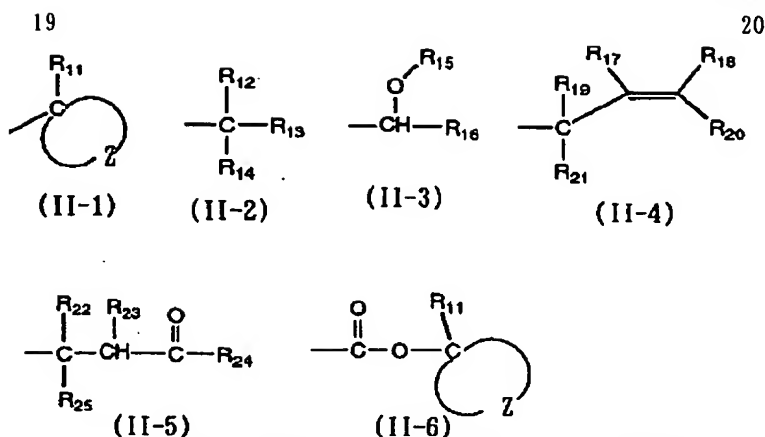
【化17】



【0025】式(II)で表される繰り返し単位中、R₃は、水素原子、または置換基を有していてもよいC1～C5アルキル基を表し、Aは前記と同じ意味を表し、Cは、式(II-1)～(II-6)で表される置換基のいずれかを表す。

【0026】

【化18】



【0027】また、式 (II-1) ~ (II-6) においては、 R_{11} は、C1~C5アルキル基を表し、Zは、炭素原子とともに、脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表し、 R_{12} ~ R_{14} は、各々独立に直鎖または分枝鎖のC1~C4アルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 R_{12} ~ R_{14} のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表し、 R_{17} ~ R_{19} は、各々独立に水素原子、直鎖または分枝鎖のC1~C4アルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し R_{17} ~ R_{19} のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表し、 R_{15} 、 R_{21} のいずれかは直鎖または分枝鎖のC1~C4アルキル基または脂環式炭化水素基を表し、 R_{22} ~ R_{25} は、各々独立に水素原子、直鎖または分枝鎖のC1~C4アルキル基を表し、但し R_{22} ~ R_{25} のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0028】 R_3 として具体的には、 R_1 と同様の具体例を例示することができ、 R_{11} としては、炭素数の違いを考慮して R_1 と同様の具体例を例示することができる。 R_{12} ~ R_{14} におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、直鎖または分枝鎖のC1~C4アルキル基を表し、具体的には、メチル基、エ

チル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を例示することができる。 R_3 、 R_{11} ~ R_{14} は、適当な炭素上に更なる置換基を有することができ、その置換基として、C1~C4アルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げるができる。

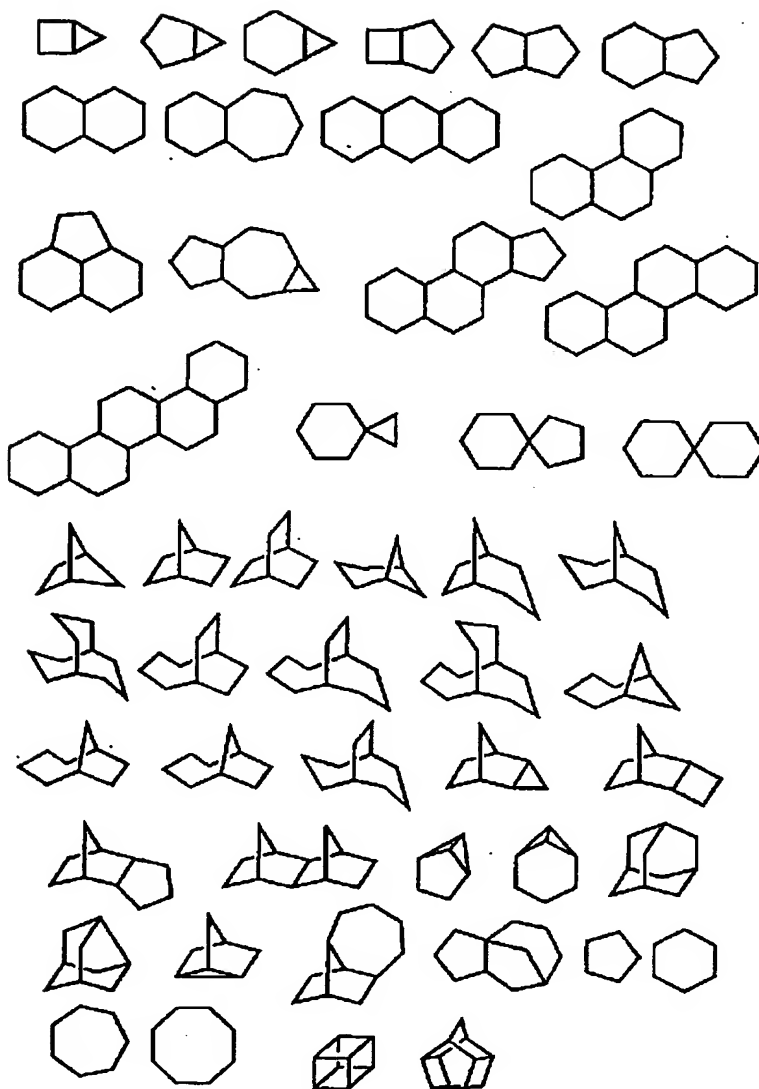
【0029】 R_{11} ~ R_{14} における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよく、具体的には、C5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、C6~C30の脂環式炭化水素基が好ましく、特にC7~C25の脂環式炭化水素基が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は適当な炭素上に置換基を有していてもよい。脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を以下に示す。

【0030】

【化19】

21

22



【0031】上記例示された脂環式炭化水素骨格のうち、特にアダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基等を好ましく例示することができる。アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基をより好ましく例示することができる。

【0032】これらの脂環式炭化水素基の置換基として、具体的にはアルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基等を例示することができる。より具体的に、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基として

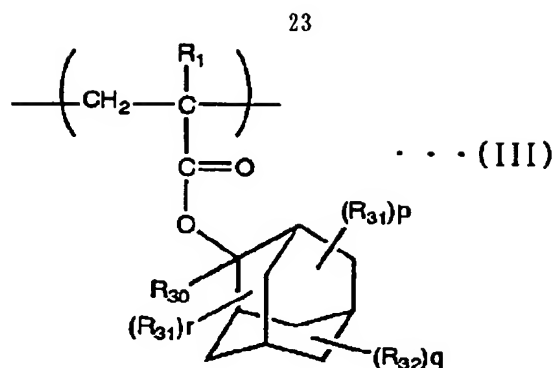
は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基（アルコキシカルボニル基のアルコキシ基も含む）としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1～C4のものを挙げることができる。

【0033】シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、C2～C6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。

【0034】式(II-1)～(II-6)で示される構造のなかでも、好ましくは式(II-1)であり、より好ましくは式(III)で示される繰り返し単位である。

【0035】

【化20】

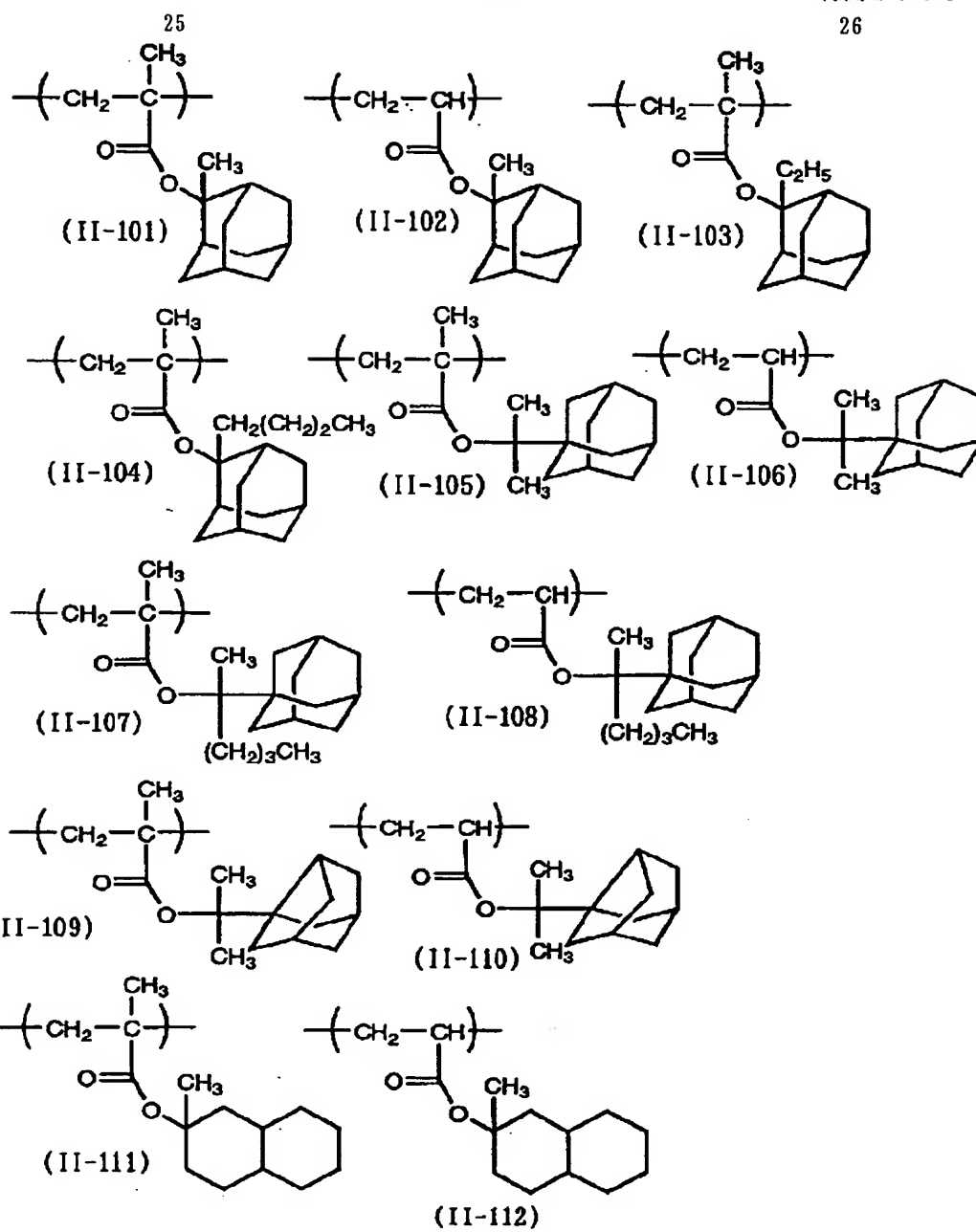


【0036】式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R_{30} は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $R_{31} \sim R_{32}$ はそれぞれ独立に水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、またはアシル基を表し、 p 、 q 、 r はそれぞれ独立に、0または

1～3の整数を表し、 p 、 q 、または r が、2以上の場合、各 R_{31} 、 R_{32} は、それぞれ同一または相異なっているてもよい。式(III)中の R_{30} のアルキル基、 $R_{31} \sim R_{32}$ におけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基は、前記脂環式炭化水素基の置換基で例示した具体例と同様の具体例を例示することができる。式(III)の単位を含むことにより、成分(A)は、成分(B)から生じた酸の作用によりアルカリ不溶性からアルカリ可溶性へ変化し、ポジ型のレジストパターンが得られる。従って、式(I)と式(III)を含む共重合体を成分(A)に用いると、ポジ型組成物となる。式(I) (式(III)を含む)で表される繰り返し単位的具体例として以下に示す。

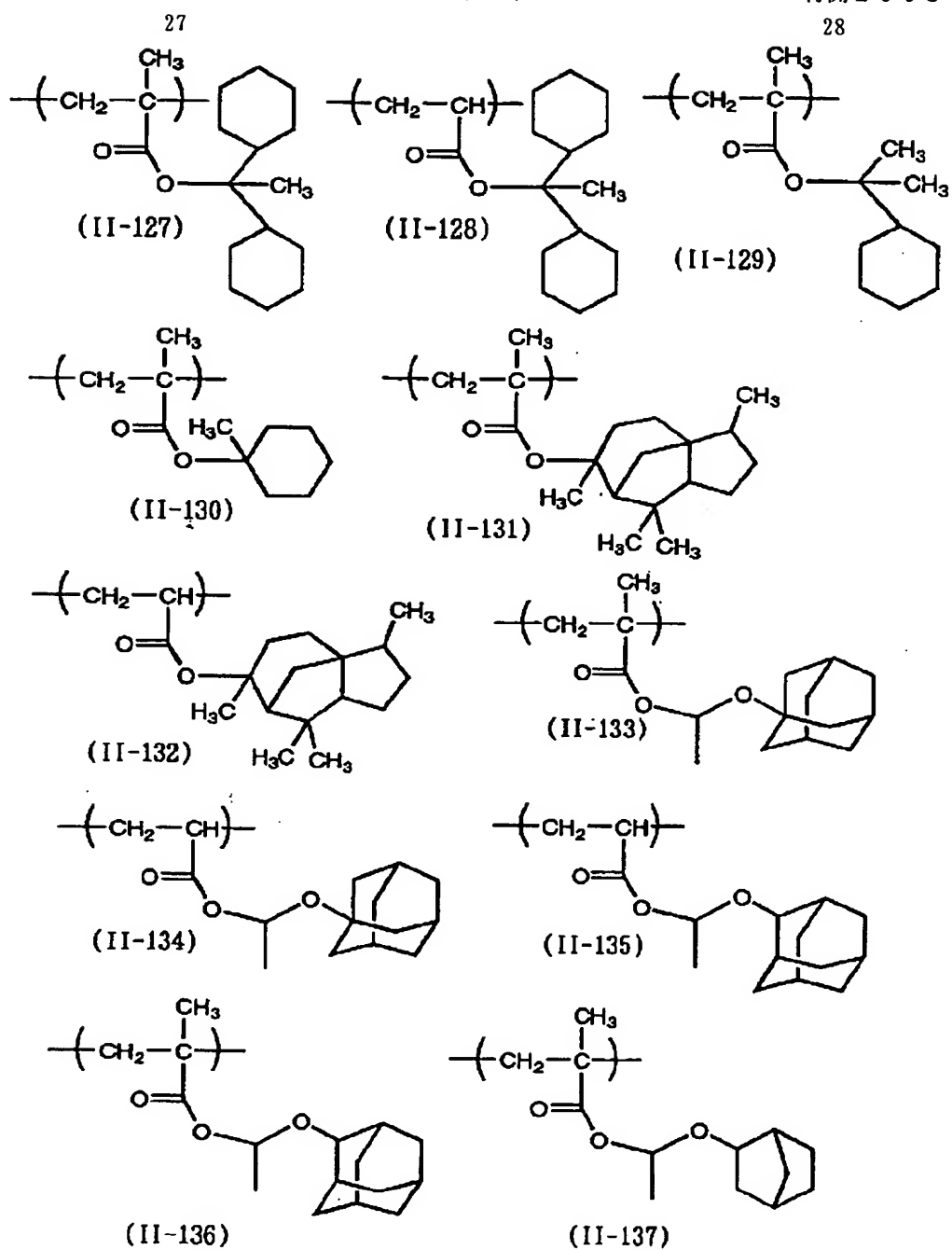
【0037】

【化21】



【 0 0 3 8 】

【 化 2 2 】

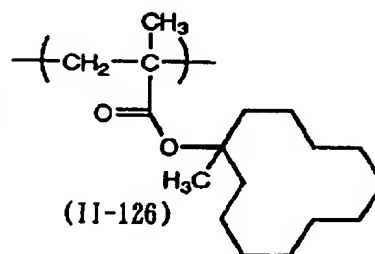
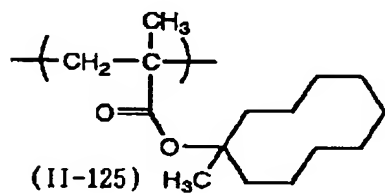
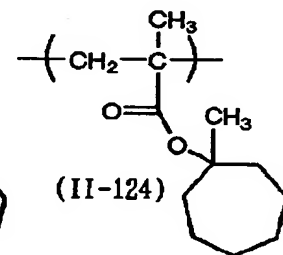
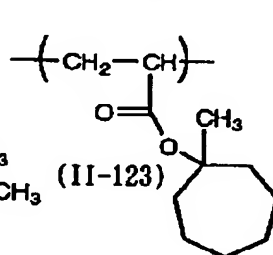
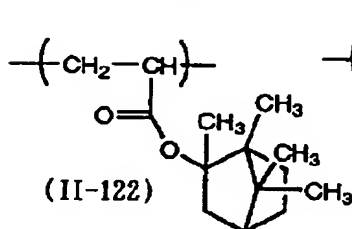
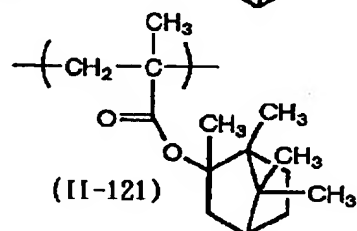
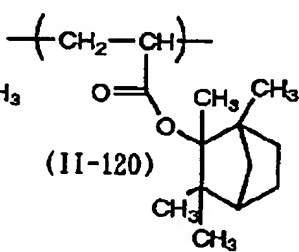
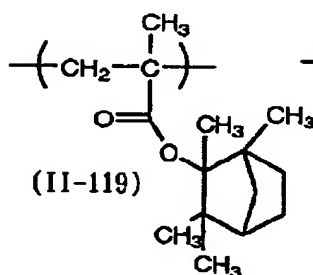
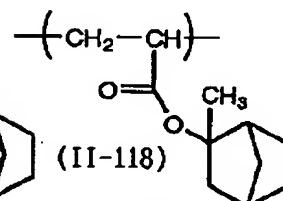
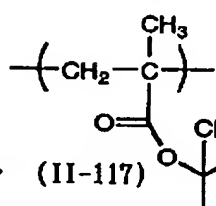
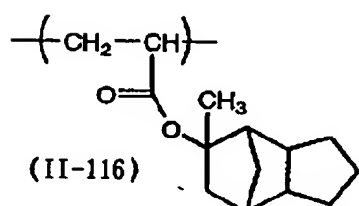
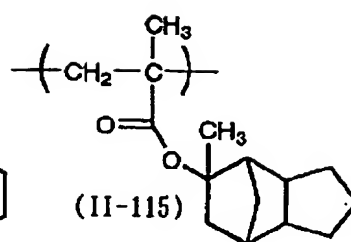
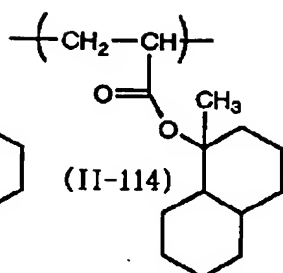
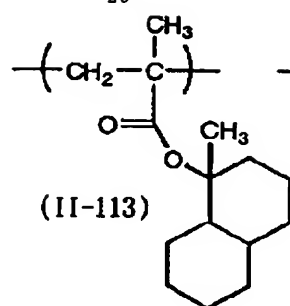


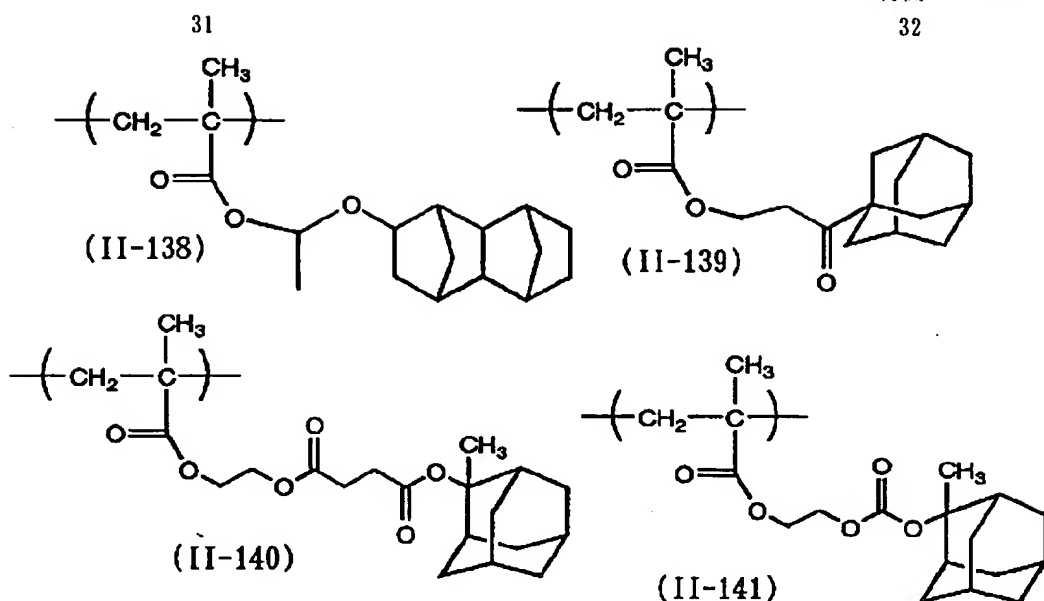
【 0 0 3 9 】

【 化 2 3 】

29

30

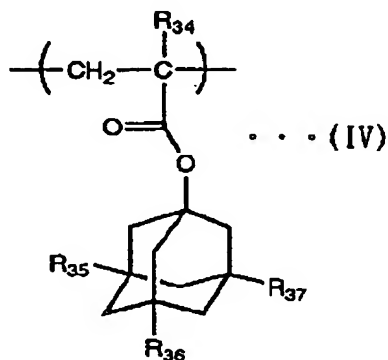




【0041】 これらの中では特に、II-101、II-102、II-103、II-104で表される単位が好ましい。本発明において、成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体は、式(I)、式(II)で表される繰り返し単位以外にも、更に他の繰り返し単位を含んでいてもよく、他の繰り返し単位として、下記式(IV)で示される繰り返し単位を具体的に例示することができる。

【0042】

【化25】

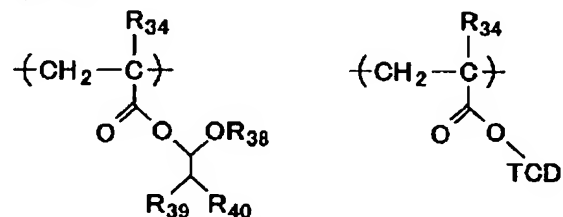


【0043】 (式中、 R_{34} は、水素原子、または、置換基を有していてもよい直鎖または分枝鎖のC1~C5アルキル基を表し、 $R_{35} \sim R_{37}$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいC1~C5アルコキシ基を表し、 $R_{35} \sim R_{37}$ のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよいC1~C5アルコキシ基を表す。) 式(IV)における R_{34} の具体例としては、 R_1 で例示した具体例と同様の具体例を例示することができる。 $R_{35} \sim R_{37}$ として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシメトキシ基、2-メトキシエトキシメトキシ基、ビス(2-クロロエトキシ)メトキシ基、テ

ラヒドロピラニルオキシ基、4-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基、トリフェニルメトキシ基、トリメチルシリルオキシ基、2-(トリメチルシリル)エトキシメトキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリメチルシリルメトキシ基、*t*-ブトキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシ基、1-*t*-ブトキシカルボニルエトキシ基、1-メチル-1-*t*-ブトキシカルボニルエトキシ基等を例示することができ、特に、アニオン重合を阻害せずに酸により分解または脱離し水酸基を生成することができるアルコキシ基が好ましい。 $R_{35} \sim R_{37}$ のうち少なくとも1つは、アルコキシ基であり、好ましくはジアルコキシ体、モノアルコキシ体であり、より好ましくはモノアルコキシ体である。また、下式

【0044】

【化26】



【0045】 (式中、 R_{38} はC1~C20の無置換若しくはアルコキシ置換のアルキル基、C5~C10のシクロアルキル基、又はC6~C20の無置換若しくはアルコキシ置換のアリール基を表し、 R_{39} は、水素又はC1~C3のアルキル基を表し、 R_{40} は水素、C1~C6のアルキル基、又はC1~C6のアルコキシ基を表す。TCDはトリシクロデカニル基を表す。) で表される基を例示することができ、このような置換基として具体的には、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-メチル-1-メトキシエチ

ル基、1-(イソプロポキシ)エチル基、1-エトキシエトキシエチル基等を例示することができる。

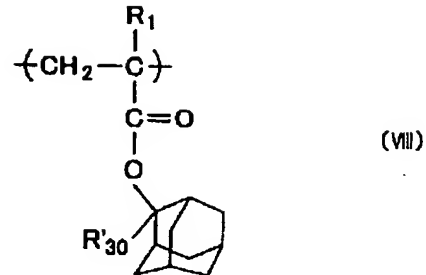
【0046】成分(A)のアクリル酸共重合体には、さらに以下のような単量体に相当する繰り返し単位を含めることができる。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-エトキシプロピルアクリレート、5-エトキシペンチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、4-メトキシブチルメタクリレート、5-メトキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-エトキシプロピルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類。

【0047】クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸アミル、クロトン酸シクロヘキシル、クロトン酸エチルヘキシル、クロトン酸オクチル、クロトン酸-*t*-オクチル、クロルエチルクロトネート、2-エトキシエチルクロトネート、2, 2-ジメチル-3-エトキシプロピルクロトネート、5-エトキシペンチルクロトネート、ベンジルクロトネート、メトキシベンジルクロトネート、フルフリルクロトネート、テトラヒドロフルフリルクロトネート等のクロトン酸エステル類、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸ジアミル、イタコン酸ジシクロヘキシル、イタコン酸ビス(エチルヘキシル)、イタコン酸ジオクチル、イタコン酸-*γ*-*t*-オクチル、ビス(クロルエチル)イタコネート、ビス(2-エトキシエチル)イタコネート、ビス(2, 2-ジメチル-3-エトキシプロピル)イタコネート、ビス(5-エトキシペンチル)イタコネート、ジベンジルイタコネート、ビス(メトキシベンジル)イタコネート、ジフルフリルイタコネート、ジテトラヒドロフルフリルイタコネート等のイタコン酸エステル類等を例示することができる。

【0048】本発明の化学増幅型レジスト組成物は、成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体が、次の(VII)式、(IX)式又は(X)式で表される繰り返し単位を含む共重合体であることが好ましい。

【0049】

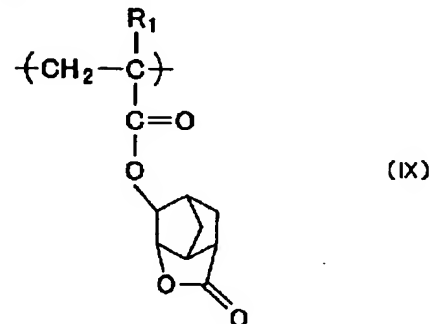
【化27】



10 【0050】(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R'_{30} は低級アルキル基を表す。)

【0051】

【化28】

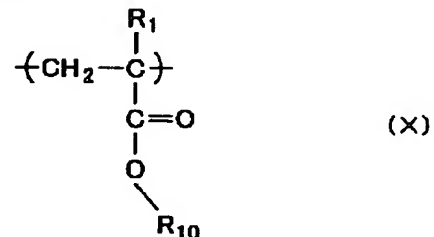


20

【0052】(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表す。)

【0053】

【化29】



30

【0054】(式中、 R_1 は、前記と同じ意味を表し、 R_{10} は、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、トリシクロデカニル基を表す。)

成分(A)の(メタ)アクリル酸共重合体中、各繰り返し繰り返し単位の比率は、反応に用いる単量体の比率で任意に選択することができ、例えば、式(I)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30~70モル%が好ましく、より好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。また、式(II)、特に式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、通常20~75モル%が好ましく、より好ましくは25~70モル%、更に好ましくは30~65モル%である。式(IV)又は(V)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0モル%~70モル%であり、好ましくは5~40モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

50

【0055】また、式 (I) で表される繰り返し単位及び式 (II)、特に式 (III) で表される繰り返し単位を合計したモル数は、総モル数に対して 99 モル%以下が好ましく、より好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 80 モル%以下である。本発明で製造されるアクリル酸共重合体の数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは 1,000~1,000,000、より好ましくは 1,500~500,000、更に好ましく

は 2,000~200,000、特に好ましくは 2,500~100,000 の範囲である。また、成分 (A) のアクリル酸共重合体の分子量分布は、1.01~1.50 の範囲であり、1.01~1.30 が好ましい。本発明の方法で製造されるアクリル酸共重合体の繰り返し単位の組合せの具体例を以下に示す。

【0056】

【表 1】

くり返し単位の組み合わせ	
1	(I-101)+(II-101)
2	(I-101)+(II-103)
3	(I-107)+(II-101)
4	(I-102)+(I-107)+(I-108)+(II-101)
5	(I-109)+(II-101)
6	(I-115)+(II-101)
7	(I-110)+(I-114)+(I-121)+(II-101)
8	(I-101)+(II-103)
9	(I-102)+(II-103)
10	(I-107)+(II-103)
11	(I-102)+(I-107)+(I-108)+(II-103)
12	(I-109)+(II-103)
13	(I-115)+(II-103)
14	(I-110)+(I-114)+(I-121)+(II-103)
15	(I-101)+(II-105)
16	(I-102)+(II-105)
17	(I-107)+(II-105)
18	(I-102)+(I-107)+(I-108)+(II-105)
19	(I-109)+(II-105)
20	(I-115)+(II-105)
21	(I-110)+(I-114)+(I-121)+(II-105)
22	(I-101)+(II-101)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
23	(I-102)+(II-101)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
24	(I-101)+(II-103)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
25	(I-101)+(II-105)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
26	(I-101)+(II-104)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
27	(I-109)+(II-101)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
28	(I-115)+(II-101)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
29	(I-109)+(II-103)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
30	(I-115)+(II-103)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
31	(I-109)+(II-105)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
32	(I-115)+(II-105)+(VI:R ₃₅ , R ₃₆ =H, R ₃₇ =1-ethoxyethoxy)
33	(I-122)+(II-101)
34	(I-134)+(II-101)
35	(I-136)+(II-101)
36	(I-122)+(II-103)
37	(I-122)+(II-105)
38	(I-134)+(II-105)
39	(I-101)+(II-101)+(t-butyl methacrylate)
40	(I-101)+(II-102)+(t-butyl methacrylate)
41	(I-101)+(II-103)+(t-butyl methacrylate)
42	(I-101)+(II-105)+(t-butyl methacrylate)

【0057】

【表 2】

(第 1 表の続き)

くり返し単位の組み合わせ	
43	(I-109)+(II-102)+(t-butyl methacrylate)
44	(I-115)+(II-101)+(t-butyl methacrylate)
45	(I-109)+(II-103)+(t-butyl methacrylate)
46	(I-115)+(II-103)+(t-butyl methacrylate)
47	(I-109)+(II-105)+(t-butyl methacrylate)
48	(I-115)+(II-105)+(t-butyl methacrylate)
49	(I-101)+(II-101)+(C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ methacrylate)
50	(I-101)+(II-101)+(C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ methacrylate)
51	(I-101)+(II-101)+(C ₂ H ₅ ICD methacrylate)

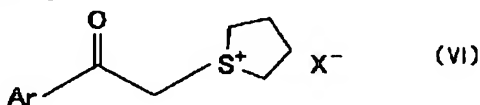
【0058】成分(A)のアクリル酸共重合体は、例えばアニオン重合開始剤を重合開始剤とし、アニオン重合開始剤対して0.1当量以上、1.0当量未満の鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩存在下、2種以上の(メタ)アクリル酸エステルを共重合させることにより調製することができる。

【0059】成分(B)は、放射線の照射により酸を発生する化合物である。成分(A)中に酸解離性溶解抑制基が含まれている場合、ポジ型レジストとなり、これにより成分(A)はアルカリ不溶性となっている。成分

(B)は、放射線照射により酸を発生させ、成分(A)中の溶解抑制基を解離させ、成分(A)自体をアルカリ可溶性へ変化させるものである。また、成分(A)中に酸解離性溶解抑制基が含まれていない場合、さらに公知の架橋剤を配合することにより、ネガ型レジストとなる。そのような架橋剤としては、アルコキシメチル基やヒドロキシ基を有するメラミン、尿素、グリコールウリル、エチレン尿素等のアミノ系架橋剤が挙げられる。成分(B)は、このような作用を有するものであれば特に制限はないが、ヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩が好ましく、置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩、次式(VI)で表されるスルホニウム塩が特に好ましい。本発明においては、これらを1種又は2種以上混合して用いることができる。

【0060】

【化30】



【0061】(式中、Arはアリール基を表し、X⁻は炭素数1～15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩とは、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基；フッ素、塩素などのハロゲン原子；などの置換基でベンゼン核が置換されているか、あるいは置換基を有さないトリフェニルスルホニウム塩であることができる。アニオンはとくに限定されないが、炭素数1～15の完全又は部分フッ素化アルキルスルホン酸イオンが酸の強度が強く好ましい。

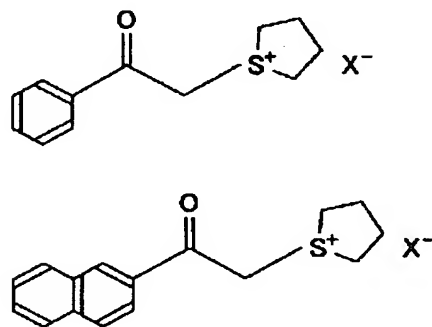
【0062】具体的には、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリ

フルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メチルフェニルビス(4-エトキシフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メトキシフェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネートなどが挙げられる。

【0063】式(VI)で表されるスルホニウム塩において、アリール基としては、例えば置換または未置換のフェニル基、ナフチル基が挙げられる。具体的には、次の構造式で表されるものが挙げられる。

【0064】

【化31】



【0065】X⁻は、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネートなどが挙げられる。置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と式(VI)で表されるスルホニウム塩を混合して用いる場合、後者に対して前者を5～25質量%で混合することが好ましく、10～20質量%が特に好ましい。

【0066】(B)成分は、(A)成分に対し、1～20質量%の割合で用いることが好ましく、2～10質量%の割合で用いることが特に好ましい。

【0067】(C)成分

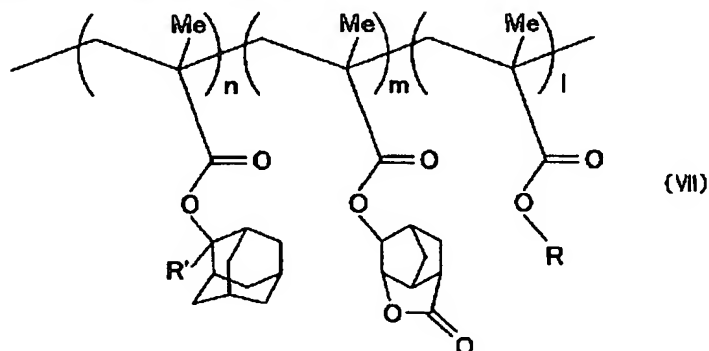
露光部からの酸の過剰拡散防止及びレジストパターンを経時安定性の観点から、本発明の化学増幅型レジスト組成物には、アミン類を配合することが好ましい。アミン類としては、例えばプレバーク時の加熱によりレジスト膜中から揮散しにくいジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの第2級又は第3級アルカノールアミンや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどの第2級又は第3級アルキルアミンが挙げられる。その配合量は、(A)成分100

重量部に対して 0.01~5 重量部が好ましく、0.1~1 重量部が特に好ましい。

【0068】本発明の化学増幅型レジスト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相溶性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0069】本発明の化学増幅型レジスト組成物は、

(A) 成分、(B) 成分及び必要に応じて (C) 成分、その他の成分を、有機溶剤に溶解することにより調製することができる。本発明に用いる有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルメチルケトン、イソアミルメチルケトン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチ



【0074】A-1

式 (VII) において、 $n=50$ 、 $m=50$ 、 $l=0$ 、 R' = メチル基であり、GPC 分析により、 $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散性ポリマーを A-1 として用いる。

【0075】A-2

式 (VII) において、 $n=50$ 、 $m=50$ 、 $l=0$ 、 R' = エチル基であり、GPC 分析により、 $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散性ポリマーを A-2 として用いる。

【0076】A-3

式 (VII) において、 $n=40$ 、 $m=50$ 、 $l=10$ 、 R' = メチル基、 $R=-C_4H_9$ 、 $O-C_4H_9$ であり、GPC 分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散性ポリマーを A-3 として用いる。

ル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独でも、また 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0070】本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成することができる。例えば、まずシリコンウエーハやガラス基板の上に、上記化学増幅型レジスト組成物をスピナー等を用いて塗布し、塗布膜を設ける。これを、例えばホットプレート等でプレバークして乾燥した後、マスクパターンを介して KrF、ArF、F2、EUV レーザー、電子線や X 線等の放射線を露光する。これを加熱処理 (PEB) した後、TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 等のアルカリ現像液により、現像し、洗浄、乾燥することにより、レジストパターンが形成される。

【0071】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

【0072】次式 (VII) で表される成分 (A)

【0073】

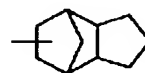
【化 3 2】

【0077】A-4

式 (VII) において、 $n=40$ 、 $m=50$ 、 $l=10$ 、 R' = メチル基、 R = トリシクロ [5.2.1] 0^{1,4} デシル基

40 【0078】

【化 3 3】



【0079】であり、GPC 分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散性ポリマーを A-4 として用いる。

【0080】A-5

式 (VII) において、 $n=40$ 、 $m=50$ 、 $l=10$ 、 R' = メチル基、 R = メタクリル酸エトキシエトキシエ

チルであり、GPC分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.25$ の単分散性ポリマーをA-5として用いる。

【0081】A-6

式(VII)において、 $n=50$ 、 $m=50$ 、 $l=0$ 、 R' =メチル基であり、GPC分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=2.00$ の単分散性ポリマーをA-6として用いる。

【0082】A-7

式(VII)において、 $n=50$ 、 $m=50$ 、 $l=0$ 、 R' =エチル基であり、GPC分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=2.00$ の単分散性ポリマーをA-7として用いる。

【0083】A-8

式(VII)において、 $n=40$ 、 $m=50$ 、 $l=10$ 、 R' =メチル基、 $R=-C_2H_4O-C_2H_4$ であり、GPC分析により $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=2.00$ の単分散性ポリマーをA-8として用いる。

【0084】実施例1～5及び比較例1～3

実施例1～5は、それぞれA-1～A-5の成分(A)20を、比較例1～3は、それぞれA-6～A-8の成分(A)を用いた。上記で得られた各成分(A)100質量部、トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロブタンスルホネート(成分(B))2質量部及びトリエタノールアミン(成分(C))0.2質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとγブチロラクトンの質量比90:10の混合物930質量部に溶解し、化学増幅型レジスト組成物を調製した。有機反射防止膜(Shipley社製、商品名AR-19)を膜厚82nmに設けたシリコンウエーハ上に調製したポジ型レジスト組成物を膜厚350nmになるようにスピナー塗布したのち、140℃で90秒間プレバークし、レジスト塗膜を得た。次いでマスクを介してArF用スキャナーS302(ニコン社製NA0.60, σ0.75)を用いて露光し、次いで、130℃で90秒間露光後加熱処理(PEB)した。次いで、23℃にて2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水で30秒間リンスし、乾燥することにより、露光部分を除去し、基板上にポジ型のレジストパターンを形成した。

【0085】このようにして得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1～5の全てのレジストにおいて、130nmラインアンドスペースパターン良好な断面形状で形成されていた。また、限界解像度は110nmであった。さらに、基板とレジスト界面にフタティングは発生していなかった。またスカムも発生していなかった。ラフネスは小さく、S-9220によりラフネスを図る尺度である 3σ を測定したところ、6nmで良好であった。また、感度は、次表3に示す。これに対し、比較例1～3の全てのレジストにおいて、130nmラインアンドスペースパターン良好な断面形状で形成されていたが、限界解像度は120nmであった。さらに、基板とレジスト界面にフタティングが発生していた。またスカムも発生していた。ラフネスは大きく、S-9220によりラフネスを図る尺度である 3σ を測定したところ、9nmであった。感度は表3に示す通りである。

【0086】

【表3】

実施例, 比較例	感度(mJ/cm ²)
実施例1	25
2	10
3	27
4	30
5	30
比較例1	30
2	15
3	32

【0087】

【発明の効果】本発明に用いる成分(A)は、(メタ)アクリル酸と特定のモノシクロヘキサン又はビスシクロヘブタンカルボラクトン等とのエステルを繰り返し単位とする(メタ)アクリル酸共重合体であり、分子量分布が非常に狭い。本発明の化学増幅型レジスト組成物は、該(メタ)アクリル酸共重合体を樹脂として用いて得られるものであり、解像性に優れ、ラインエッジラフネスの低減、断面レジストパターンの矩形性等に優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 林 亮太郎
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB14
CB41 CB55 CB56 FA17
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA04R
BC12P BC52Q CA05 DA01
DA04 JA38